

特開平4-219757

(43)公開日 平成4年(1992)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1	7124-2H		
7/004	5 0 3	7124-2H		
7/023	5 1 1	7124-2H		
H 0 1 L 21/027				
	7352-4M		H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
				審査請求 未請求 請求項の範囲(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-44834  
 (22)出願日 平成3年(1991)3月11日  
 (31)優先権主張番号 P 4 0 0 7 9 2 4, 4  
 (32)優先日 1990年3月13日  
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212  
 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフエン カールーボツシユーストラーゼ 38  
 (72)発明者 ゾン、グイエン、キム  
 ドイツ連邦共和国、6944、ヘムスバハ、ツエデルンヴエーク、9  
 (74)代理人 弁理士 田代 重治

(54)【発明の名称】 感放射線性混合物

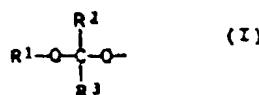
## (57)【要約】

【目的】水性アルカリ液で現像可能であり、ことに感短波長紫外線性の記録層を形成し得る、高感度の感放射線性、ポジチブ処理用組成物を提供すること。

【構成】(a)水に不溶性であるがアルカリには可溶性の結合剤または結合剤混合物および

(b)放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的に含有する感放射線性混合物であって、組成成分(a)がフェノール樹脂であり、そのフェノール性ヒドロキシル基の20から70%が基(I)

## 【化1】



(R<sup>1</sup>はアルキル、R<sup>2</sup>はアルキル、R<sup>3</sup>は水素もしくはアルキルを意味し、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は合体して-(C<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sub>m</sub>-を介して環を形成し、このmは3から6の数値を表わす)により置換されていることを特徴とする感放射線性混合物。



を特徴とする混合物。

【請求項10】 請求項(1)から(9)のいずれかによる感放射線性混合物であって、1重量%までの接着性増強剤、表面活性剤あるいは染料を追加的に含有することを特徴とする混合物。

【請求項11】 請求項(1)から(10)のいずれかによる感放射線性混合物を使用することを特徴とする感光性被覆材料を製造する方法。

【請求項12】 請求項(1)から(10)のいずれかによる感放射線性混合物を使用し、これを常法により事前処理した基板上に0.1から5μmの厚さに施こし、70から130℃で乾燥し、画像形成露光し、必要に応じて70から160℃に加熱し、水性アルカリ液で現像することを特徴とする、レリーフ構造を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、水に不溶性であるが、アルカリには可溶性の結合剤および放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的に含有する感放射線性混合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポジチブ処理感放射線性混合物は公知であり、ことにアルカリ可溶性結合剤、例えばノボラックもしくはポリ(p-ビニルフェノール)中にo-キノンジアジドを含有するポジチブ処理レジスト材料は商業的に使用されている。しかしながら、これら組成物の感放射線性、ことに短波長のものに対する感度は若干の場合において不満足である。

【0003】 1次光化学反応が特定の物質を形成し、これが次いで放射線と無関係に触媒的2次反応を開始されるようになされている感放射線性組成物の感度を増大させることは公知である。例えば米国特許3,915,706号明細書には、強酸をもたらす光重合開始剤を含有し、この強酸が2次反応において、酸不安定基、例えばポリアルデヒド基を分解することが記載されている。

【0004】 さらに、アルカリに可溶性のポリマーを結合剤として含有する酸により分解する化合物を基礎とし、さらに光化学反応により強酸を形成する化合物および酸の作用により分解する化合物を含有する感放射線性混合物であって、酸の作用によりそのアルカリ性現像液に対する溶解性が高められる混合物も公知である(西独特許出願公開3,406,927号公報)。ここでは光化学的に強酸を形成する化合物として、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウムおよびイオドニウム各化合物ならびにハロゲン化合物が挙げられている。またこれらオニウム塩を光化学的酸供与体としてレジスト材料に使用することも、例えば米国特許4,491,628号から公知である。オニウム塩のレジスト材料における使用は、Org. Coatings and Appl. Polym. Sci. 48 (1985) 65-69頁

におけるクリヴェロの論稿で言及されている。

【0005】 酸不安定側鎖基を有するポリマーと光化学反応酸供与体を含有する感放射線性混合物は、例えば上記米国特許4,491,628号および佛國特許2,570,844号から公知である。しかしながら、これらポリマー結合剤は疏水性であって、放射線照射により始めてアルカリ可溶性となる。

【0006】 フェノール性の酸不安定基を有する共重合体、例えばポリ(p-ヒドロキシステレン-co-1-ブトキシカルボニルオキシステレン)はJ. Polym. Sci. A部、Polym. Chem. Ed. 24 (1986)の2971-2980頁により公知である。しかしながら、アルカリ可溶性のこの基を有する共重合体を、同じく米国特許4,491,628号明細書に記載されている、市販スルホニウム塩と共に使用した場合、この混合物は、上述スルホニウム塩は十分に溶解禁止作用を果さないので、非照射部分における著しい溶解洗浄の欠点がある。

【0007】 西独出願公開3,721,741号公報には、アルカリ可溶性のポリマー結合剤と、水性アルカリ液に対する可溶性が酸により増大せしめられる有機化合物とを含有し、後者が少くとも1個の酸不安定基を有し、放射線照射により強酸を形成する感放射線混合物が記載されている。

【0008】 また西独特許2,306,248号は、フェノール性結合剤、光化学反応性強酸供与体(ハロゲン含有s-トリアジン誘導体もしくはジアゾニウム塩)および少くとも1個のアルキルビニルエーテル基と一価もしくは多価フェノールを含有する3成分系感光性記録材料を開示している。しかしながら、この組成物は熱安定性を欠き、サブミクロン領域における使用を不適当ならしめる構造的特性を有する。

【0009】 CA Selects: Photoresis 1990の244016mには、テトラヒドロピラニルおよびテトラヒドロフラニル基で保護されたヒドロキシル基を有し、ビス(tert-ブチルフェニル)-イオドニウムトリフラートと結合されたポリヒドロキシステレンが開示されている。PME 1989 (=Polymers for Microelectronics-Science and Technology) 66-67頁には、同様に部分的にテトラヒドロピラニル基で置換されたOH基を有し、トリフェニルスルホニウムトリフラートと結合されたポリヒドロキシステレンが開示されている。これら組成物は過剰露出によりポジチブ処理ではなく、著しい制約のあるネガチブ処理用となる欠点がある。

【0010】 また米国特許4,101,323号明細書には、主鎖に酸分解される-C-O-C-基を有する結合剤と、酸供与体としてポリクロリンとを含有する感放射線性複写材料が記載され、ヨーロッパ特許出願公開3

02. 359号公報には、アルカリ溶解性フェノール結合剤、酸供与体としてポリクロリン化合物および重合禁止剤として2個のアセタール基を有する化合物から成る3組成分系の感放射線性複写材料が記載されている。前者は再現可能に製造することが極めて困難であり、後者は前述の3成分系組成物と同じ欠点を有する。

【0011】そこで本発明の目的は、水性アルカリ液で現像可能であり、ことに感短波長紫外線性の層を形成し得る、高感度の感放射線性、ポジチブ処理用組成物を提供することである。

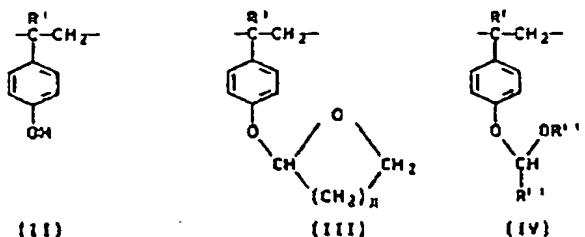
[00121]

【発明の要約】この目的は水不溶性の、しかしながらアルカリ可溶性の、酸により加水分解する基を有する結合剤と、放射線画像形成照射により強酸を形成する化合物とを含有する組成物で達成されるべきである。しかるにこの目的は、結合剤のフェノール性ヒドロキシル基の20から70%を特定のアセタール基で置換することにより達成され得ることが本発明者らにより見出された。得られる混合物は短波長紫外線のほかにさらに電子ビームおよびX線にも感応し、レジスト材料としてことに好適である。

【0013】本発明の対象は

(a) 水に不溶性であるがアルカリには可溶性の結合剤または結合剤混合物および

(b) 放射線照射により強酸を形成する化合物を本質的\*



では2もしくは3、R' は水素もしくはメチル、R" およびR' " は相互に同じでも異なってもよくそれぞれ1から4個の炭素原子を有するアルキルを意味する。

組成成分 (b) としては、以下の式 (V) もしくは (V-I) のスルホニウム塩もしくはイオドニウム塩が好ましい。

100181

[化 8]



X<sup>0</sup>はClO<sub>4</sub><sup>0</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>0</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>0</sup>、PF<sub>6</sub><sup>0</sup>、BF<sub>4</sub><sup>0</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>0</sup>あるいはCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>0</sup>を意味し、

ことに  $R\alpha$ 、 $R\beta$ 、および  $R\gamma$  の少なくとも 1 個が式 (VII) で表わされる事であるのが好ましい。

[0030]

【化101】

50

— 548 —

※R $\alpha$ 、R $\beta$ およびR $\gamma$ は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ1から3個の炭素原子を有するアルキル、アリール、置換アリールあるいはアルアルキルを

卷之三



$R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は相互に同じでも異なってもよく、それぞれ水素、ヒドロキシル、ハロゲン、あるいはそれ 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル、アシルオキシあるいはアルコキシを意味する。

【0021】本発明による感放射線性混合物は、一般的に 80 から 99 重量% の組成成分 (a) および 1 から 20 重量% の組成成分 (b) を含有する。

【0022】本発明の混合物は、放射線を吸収し、これを組成成分 (b) にもたらす増感剤およびあるいは 1 重量% までの接着性増強剤、表面活性剤あるいは染料を追加的に含有することができる。

【0023】本発明はまた上述した感放射線性混合物を使用して感光性被覆材料を製造する方法、およびこの感放射線性混合物を使用し、これを常法により事前処理した基板上に 0.1 から 5  $\mu\text{m}$  の厚さに施し、70 から 130  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥し、必要に応じて 70 から 160  $^{\circ}\text{C}$  に加熱し、水性アルカリ液で現像することを特徴とする、レリーフ構造を形成することを特徴とする方法に関する。

【0024】本発明組成物は、特に廉価なノボラック樹脂を主体とする結合剤と併せて使用され得る点においてことに有利である。これによりもたらされるレリーフ構造は極めて良好な再現性および高解像度を示す。

【0025】

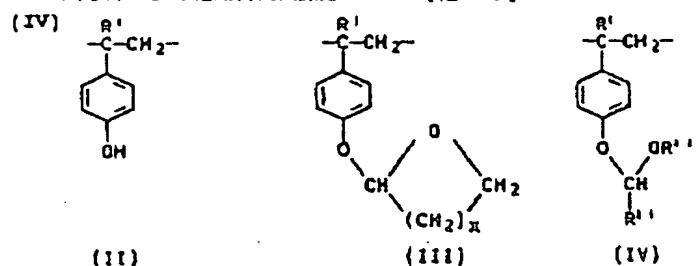
【発明の構成】以下において本発明による感放射線性混\*

\* 合物の組成につきさらに詳細に説明する。

【0026】(a) 一般的に必要とされるプラズマエッチング安定性にかんがみて、水不溶性、アルカリ可溶性の結合剤ないし結合剤混合物は、フェノール性ヒドロキシル基の 20 から 70 %、ことに 25 から 60 % が基 (I) で置換されているフェノール性樹脂、例えば 300 から 20,000 g/モル、ことに 300 から 2,000 g/モルの平均分子量  $M_w$  を有するフェノール性樹脂であるのが好ましく、ことに短波長紫外線 ( $\leq 300 \text{ nm}$ ) に対する露出のため、 $p$ -クレゾール/ホルムアルデヒド、ポリ- $p$ -ヒドロキシスチレン (一般的に 200 から 200,000 g/モル、ことに 1,000 から 40,000 g/モルの平均分子量  $M_w$  を有する) あるいはポリ- $p$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンを基礎とするノボラック樹脂が好ましい。本発明によれば、このポリ- $p$ -ヒドロキシスチレンは、そのヒドロキシル基と、例えば 3,4-ジヒドロビランもしくはジヒドロフランとの反応 (重合類似反応) により変性され得る。このようにして得られる、共重合体として理解すべき変性ポリマー結合剤 (a) は、本質的に以下の基 (II) および (III)、あるいは (IV) および (V) から成る。

【0027】

【化11】



は前述したように 2 もしくは 3 を、 $R'$  は水素もしくはメチルを、 $R''$  および  $R'''$  は相互に同じであっても異なってもよくそれ 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキルを意味する。

すなわち、 $p$ -ヒドロキシスチレンと 2-テトラヒドロピラニルオキシスチレンもしくは 2-テトラヒドロフランオキシスチレンとの共重合体であって、この共重合体も重合類似反応により製造され得る。

【0028】また上述した種々の結合剤 (a) の混合物を使用することもできる。この結合剤 (a) は、本発明混合物中において、すなわち (a) + (b) 混合物の全量に対してことに 90 から 97 重量% の量で存在する。

【0029】(b) 放射線照射により強酸を形成する化合物 (b) は、原則的にこの特性を有し、従って酸供与体として作用する化合物であればよい。しかしながら、短波長紫外線を使用する場合にはイオドニウム塩、ことにスルホニウム塩を使用することが望ましい。これらは以下の式 (V) および (VI) で表わされる。

【0030】

【化12】

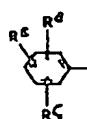


$R\alpha$ 、 $R\beta$  および  $R\gamma$  は相互に同じでも異なってもよく、それ 1 から 5 個の炭素原子を有するアルキル、ことにメチルもしくはエチル、フェニルのようなアリール、ベンジルのようなアルアルキル、あるいは以下の式 (VI) で表わされる基を意味する。

【0031】

【化13】

9



(VII)

R<sub>6</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>4</sub>は相互に同じでも異なってもよく  
それぞれ水素、ヒドロキシル、塩素もしくは臭素のよう  
なハロゲン、1から4個の炭素原子を有するアルキル、\*

X<sup>0</sup>は対向イオンとしてのA<sub>8</sub>F<sub>10</sub><sup>0</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>0</sup>、PF<sub>6</sub><sup>0</sup>、BF<sub>4</sub><sup>0</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>0</sup>、  
CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>0</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>0</sup>を意味する。

なお上記した種々の化合物(b)の混合物を使用することも可能である。組成(b)は本発明混合物中において、混合物(a)+(b)全量に対して1から20重量%、ことに3から10重量%の量で含有される。

【0033】この本発明組成物はさらに慣用の助剤および添加剤を含有することができる。本発明混合物は有機溶媒に溶解せしめられ、固体分5から40重量%とするのが好ましい。溶媒としては脂肪族、ケトン、エーテルおよびエスチルならびにこれらの混合物を使用するのが有利である。ことに好ましいのは、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、例えばエチルセロソルブ、ブチルグリコール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-ブロパノール、アルキレングリコールアルキルエーテルエスチル、例えばメチルセロソルブアセタート、エチルソロソルブアセタート、メチルプロビレングリコールアセタート、エチルプロビレングリコールアセタート、ケトン、例えばシクロヘキサン、シクロペシタノン、メチルエチルケトン、ブチルアセタートのようなアセタート、トルエン、キシレンのような芳香族化合物である。溶媒あるいは混合溶媒の選択は、ことにフェノール性モノマー、ノボラックおよび感光性組成物の選択に依存する。

【0034】なお接着性強化剤、潤滑剤、染料、可塑剤のような他の添加剤を1重量%までの量で添加することができる。

【0035】必要に応じて化合物の長波長紫外線から可視光線に至る帯域における感受性を高めるために少量の増感剤を添加することも可能である。多環式芳香族化合物、例えばビレンおよびペリレンがこの目的のために好ましいが、増感剤として作用する他の染料を使用することも可能である。

【0036】本発明によるレリーフパクーンの形成方法において、本質的に本発明による感放射線性混合物を含有する感放射線性層は、水性アルカリ液に対する画像形成露出部分の溶解性が高められ、放射線照射部分がアルカリ現像液により選択的に洗除されるようなエネルギーレベルにおいて画像形成露出に附される。

【0037】本発明による感放射線性混合物の特別の利点は、極めて良好な構造的特性（極めて鮮明な歎辺、鮮明なパターン）をもたらすことである。

【0038】本発明による感放射線性混合物を含有する

10

\*ことにメチルもしくはレリーブテル、アセチルもしくはプロピオニルオキシのようなアシルオキシ、1から4個の炭素原子を有するアルコキシ、ことにメトキシもしくはレリーブトキシを意味し、

【0032】

【化14】

10 フォトレジスト溶液は、適当な基板、例えば表面酸化シリコンウェーハ上にスピンドルコーティング法により厚さ0.1から5μm、ことに0.5から1.5μmとなるように施され、乾燥（例えば70から130℃で）され、フォトマスクを経て適当な光源による画像形成放射線照射に曝せしめられる。適当な光源は、ことに200から300nmの短波長紫外線であり、さらに好ましいのはKrf(248nm)のエキシマーレーザである。画像形成照射に続いて、150℃までの短時間加热を行ない、あるいは行なうことなく、慣用のpH1.2-1.4の水性アルカリ液で現像して照射部分を洗除する。解像度はサブミクロン領域である。本発明による感放射線性混合物に必要とされる線エネルギーは、層厚さを1μmとして50から300mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。

【0039】以下の実施例において本発明をさらに具体的に説明するが、ここで使用される部および%は特に明示されない限り重量に関するものである。

【0040】基(1)により部分的に置換されたフェノール性ヒドロキシル基を有するフェノール性樹脂(a)は、Helv. Chim. Acta 46 (1963) 415頁に記載された方法に類似した方法で形成され得る。

【0041】フェノール性ヒドロキシル基が部分的に2-テトラヒドロビラニル基で保護されているポリ(p-ヒドロキシスチレン)は例えば以下のようにして製造され得る。

【0042】すなわち、10部のポリ(p-ヒドロキシスチレン)（分子量=10,000）と4部の3,4-ジヒドロビランを90部のエチルアセタートに溶解させ、空素ガス下に0.15部の濃塩酸(36%溶液)を添加し、溶液のIRスペクトルが、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)と2-テトラヒドロビラニル-4-エチルフェニルエーテルの混合物(割合1:1)の溶液のそれと合致するまで、室温において搅拌する。これによりフェノール性基の50%がテトラヒドロビラニル基により保護される。この生成物を1,500部のナフサに沈殿され、吸引過別し、減圧下50℃で乾燥する。乾燥後のこの生成物のIRスペクトルは、OH基の約50%がテトラヒドロビラニル基により保護されていることを示す。

【0043】実施例1

平均分子量Mw 10,000のポリ(p-ヒドロキシスチレン)から上述のようにして製造され、フェノール性ヒドロキシル基の50%が2-テトラヒドロピラニル基で保護された95部の生成物と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオルアルセナート5部と、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート250部から成るフォトレジスト溶液を調製した。

【0044】この溶液を0.2μmの孔隙径を有するフィルターで通過した。

【0045】このレジスト溶液を、接着性増強剤としてヘキサメチルジシラザンを塗布したシリコンエーハ上に、4000 rpmで30秒間スピンドルコート法で施し約1μm厚さの層を形成した。このウエーハを80℃の加熱板上で3分間乾燥し、次いで画像を有するテストマスクと密着させ、エキシマレーザ(λ=248 nm, E=35 mW/cm<sup>2</sup>)を照射した。次いでウエーハを80℃で1分間加熱し、pH 1.2, 0-13, 6の現像液で処理した。感光度は80 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0046】顕著なダーク洗除部分(現像過程における非露出部分の層の洗除部分)は認められなかった。

#### 【0047】対比例1

実施例1における、50%が2-テトラヒドロピラニル基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部の代りに、わずかに15%が2-テトラヒドロピラニル基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部を使用する以外は全く同様の処理を反覆した。この場合の感光度は65 mJ/cm<sup>2</sup>であるが、ダーク洗除部分は約20%に達し、到底使用に耐えるものではなかった。

#### 【0048】対比例2

実施例1における、50%が2-テトラヒドロピラニル基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部の代り

に、80%が2-テトラヒドロピラニルにより保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部を使用する以外は全く同様の処理を反覆した。得られたレジストは100 mJ/cm<sup>2</sup>の感光度でポジチブ処理されたが、150 mJ/cm<sup>2</sup>の感光度でネガチブ作用、すなわち厚い残渣層を示した。

#### 【0049】実施例2

実施例1におけるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオルアルセナート5部の代りにジフェニルイオドニウムアルセナート5部を使用したほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は270 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0050】実施例3

実施例1におけるトリフェニルスルホニウムヘキサフルオルアルセナート5部の代りにトリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフラート5部を使用したほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は90 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0051】実施例4

実施例3における80℃の事後加熱を行わなかったほかはこれと全く同様の処理を行なった。感光度は130 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0052】実施例5

実施例3における80℃の事後加熱の代りにこれを120℃で行なったほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は60 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0053】実施例6

実施例3において、50%が2-テトラヒドロピラニル基により保護されているフェノール性ヒドロキシル基を有するポリ(p-ヒドロキシスチレン)95部を使用したのに対し本例では97部を、またトリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフラート5部を使用したのに対し本例では3部を使用したほかは全く同様の処理を反覆した。感光度は100 mJ/cm<sup>2</sup>であった。